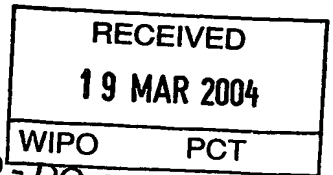


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EPO-DG 1

01.03.2004

(82)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 60 336.7

**Anmeldetag:** 20. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** inprotec AG, 79423 Heitersheim/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Ausbildung von reaktiven Beschichtungen

**IPC:** B 05 D 3/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Februar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Faust

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

inprotec AG

19.12.02

u.Z.: Pat 2103/6-02

FL/sw

### **Verfahren zur Ausbildung von reaktiven Beschichtungen**

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer gut haftenden reaktiven Beschichtung auf organischen oder anorganischen Substraten.

Zur Herstellung von reaktiven Beschichtungen auf Oberflächen werden seit einiger Zeit Plasmaverfahren eingesetzt. Insbesondere die Plasmapolymerisation wird in dieser Hinsicht häufig eingesetzt. Dazu werden polymerisierbare Precursoren über die Gasphase einem Niederdruckplasma zugeführt und auf der Oberfläche in polymerisierter Form abgeschieden. Dazu eingesetzte Techniken und die daraus resultierenden Oberflächen sowie ihre Verwendung sind beispielsweise in „Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization von N. Inagaki, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster 1996“, „Plasma Polymerization von H. Yasuda, Academic Press Inc., New York 1985“ und „Plasma Polymerization Processes von H. Biederman, Y. Osada, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1992“ beschrieben.

Die plasmaunterstützte Abscheidung von polymerisierbaren Verbindungen führt häufig zu unvorhersehbaren Änderungen der Strukturen auf molekularer Ebene. Insbesondere wenn reaktive Gruppen im Molekül vorhanden sind kommt es zu Abbaureaktionen und anderen Veränderungen. Im Plasma können reaktive Gruppen leicht oxidiert oder abgespalten werden. Zudem können die eingesetzten Moleküle durch die im Plasma vorhandene kurzwellige Strahlung und energiereiche Spezies, wie Ionen und Radikale, völlig zerstört werden. Der abgeschiedene oder polymerisierte Film kann daher viel geringere oder vollständig andere Eigenschaften aufweisen, als die ursprünglich eingesetzten Verbindungen. Um die Struktur weitestgehend zu erhalten werden deshalb vermehrt gepulste Plasmen eingesetzt, wobei nach einem kurzen Plasmapulss zur Initiierung der Polymerisation eine längere Phase folgt, in der das Plasma ausgeschaltet ist, die Zufuhr von polymerisierbaren Verbindungen jedoch aufrecht erhalten wird. Dies hat jedoch eine geringere Effizienz und noch höhere Komplexität des Verfahrens zur Folge. Entsprechende

---

Verfahren werden beispielsweise von G. Kühn et al. in *Surfaces and Coatings Technology* 142, 2001, Seite 494 beschreiben.

Darüber hinaus erfordern die genannten Plasmatechniken eine Durchführung im Vakuum und damit aufwendige Apparaturen und zeitraubende Prozeduren. Weiterhin müssen die aufzutragenden oder zu polymerisierenden Verbindungen (Precursoren) verdampft und auf dem Substrat wieder kondensiert werden, was zu hohen thermischen Belastungen und in vielen Fällen zu Zersetzung führen kann. Ausserdem sind die Verdampfungs- und Abscheideraten gering, so dass es schwierig und langwierig ist, Schichten mit einer ausreichenden Dicke zu erzeugen.

Ein modifizierter Ansatz wird in WO 00/24527 und WO 01/58971 beschrieben, in welchem die Plasmabehandlung und die Schichterzeugung entkoppelt werden. Dadurch entfallen die Probleme, die durch die Einwirkung des Niederdruckplasmas auf die Precursoren entstehen. Allerdings sind die dort beschriebenen Verfahren auf die Verwendung von UV-initiierten, radikalisch härtenden Systemen beschränkt.

Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, das die Herstellung von reaktiven Schichten ohne die oben genannten Nachteile ermöglicht und die Verwendung von anderen, nicht UV-initiierten, radikalisch härtenden, Beschichtungssystemen ermöglicht. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausbildung von Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung und/oder eine energiereiche Strahlung einwirken lässt, b) 1.) mindestens einen aktivierbaren Initiator oder 2.) mindestens einen aktivierbaren Initiator und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt, wobei dem aktivierbaren Initiator und/oder der ethylenisch ungesättigten Verbindung mindestens eine Gruppe einverleibt ist, die mit einer nachfolgend aufgetragenen Beschichtung haftvermittelnd wechselwirkt oder mit darin enthaltenen Gruppen reagiert, c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt und eine Haftvermittlerschicht ausbildet, d) das so vorbehandelte Substrat mit der weiteren Beschichtung versieht, die reaktive Gruppen

enthält, die mit denjenigen der Haftvermittlerschicht reagieren und/oder die mit der Haftvermittlerschicht in Wechselwirkung treten.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem aktivierbaren Initiator um einen radikalbildenden Initiator.

Als Vorteile für dieses Verfahren sind zu nennen: Mit dem beschriebenen Verfahren bilden sich reaktive Schichten auf einer großen Vielfalt von Substraten, die auch gut haften. Durch die Verwendung von einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomeren, Oligomeren oder Polymeren) mit mindestens einer weiteren reaktiven Gruppe, lassen sich die Eigenschaften der erzeugten Schichten in weiten Bereichen variieren und eine Vielzahl von Reaktionen nutzen, um die Beschichtung auf dem Substrat zu verankern. Die Haftung der Beschichtung lässt sich dadurch stark verbessern. Die Steuerung der Dicke ist ebenfalls vereinfacht und über sehr weite Bereiche möglich. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist, dass es bei Normaldruck durchführbar ist und keine aufwendigen Vakuumanlagen erforderlich sind. Eine übermäßige thermische Belastung der Substrate und der eingesetzten Substanzen wird vermieden, sodass eine gezielte Einführung von chemischen Funktionalitäten unter Erhalt der reaktiven Gruppen möglich ist. Da konventionelle Auftragsmethoden verwendet werden können, sind die Abscheideraten sehr hoch und praktisch unbegrenzt. Da keine Verdampfung der Substanzen nötig ist, lassen sich auch schwerflüchtige oder hochmolekulare Verbindungen einsetzen. Damit steht eine große Auswahl an Verbindungen zur Wahl und spezifische Eigenschaften lassen sich leicht massschneiden.

Die Substrate können in Form eines Pulvers, einer Faser, eines Gewebes, eines Filzes, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vorliegen. Bevorzugte Substrate sind synthetische oder natürliche Polymere, Metalloxide, Gläser, Halbleiter, Quarz oder Metalle oder Materialien, die diese enthalten. Als Halbleitersubstrat ist insbesondere Silizium zu nennen, welches zum Beispiel in Form von "Wavern" vorliegen kann. Als Metalle sind insbesondere Aluminium, Chrom, Stahl, Vanadium, die für die Herstellung hochwertiger Spiegel wie beispielsweise Teleskopspiegel oder Autoscheinwerferspiegel verwendet werden, zu nennen. Besonders bevorzugt ist Aluminium.

Beispiele für natürliche und synthetische Polymere oder Kunststoffe sind nachstehend aufgeführt:

- i) Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE);
- ii) Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE);
- iii) Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter i) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden;
- iv) Kohlenwasserstoffharze (z.B. C5-C9) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke;
- v) Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-( $\alpha$ -methylstyrol);
- vi) Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat;
- vii) Pfropfcopolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und

Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; sowie deren Mischungen mit den unter vi) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind;

viii) Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinyliden-chlorid-Vinylacetat;

ix) Polymere, die sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

x) Copolymere der unter ix) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acryl-nitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere;

xi) Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen;

xii) Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern;

xiii) Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind;

xiv) Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden;

xv) Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte;

- xvi) Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme");
- xvii) Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole;
- xviii) Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester;
- xix) Polycarbonate und Polyestercarbonate;
- xx) Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone;
- xxi) Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze;
- xxii) Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
- xxiii) Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen;
- xxiv) Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten;
- xxv) Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind;

xxvi) Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden;

xxvii) Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate;

xxviii) Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Bei natürlichen Polymeren sind Kohlefasern, Cellulose, Stärke, Baumwolle, Kautschuk, Kollophonium, Holz, Flachs, Sisal, Polypeptide, Polyaminosäuren und ihre Derivate als besonders bevorzugt zu nennen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem synthetischen Polymer um ein Polycarbonat, Polyester, halogenhaltiges Polymer, Polyacrylat, Polyolefin, Polyamid, Polyurethan, Polystyrol und/oder Polyether.

Die Kunststoffe können in Form von Folien, Spritzgussteilen, Extrusionswerkstücken, Fasern, Filzen oder Geweben vorliegen. Neben Bauteilen für die Automobilindustrie können auch Gegenstände wie Brillen oder Kontaktlinsen mit einer Funktionsschicht ausgestattet werden.

Möglichkeiten Plasmen unter Vakuumbedingungen zu erhalten sind vielfach in der Literatur beschrieben worden. Die elektrische Energie kann dabei auf induktivem oder kapazitivem Wege eingekoppelt werden. Es kann sich um Gleichstrom oder Wechselstrom handeln, wobei die Frequenz des Wechselstroms von wenigen kHz bis in den MHz-Bereich variieren kann. Eine Einspeisung im Mikrowellenbereich (GHz) ist ebenfalls

möglich. Die Prinzipien der Plasmaerzeugung und Aufrechterhaltung werden zum Beispiel von A. T. Bell, „Fundamentals of Plasma Chemistry“ in „Technology and Application of Plasma Chemistry“, herausgegeben von J. R. Holahan und A. T. Bell, Wiley, New York (1974) oder von H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1),1, (1983) beschrieben.

Als primäre Plasmagase können beispielsweise He, Argon, Xenon, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Wasserdampf oder Luft verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist an und für sich nicht empfindlich gegenüber der Einkopplung der elektrischen Energie. Das Verfahren kann im Batch-Betrieb, beispielsweise in einer rotierenden Trommel oder bei Folien, Fasern oder Geweben im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Diese Verfahren sind bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

Das Verfahren ist auch unter Corona-Entladungsbedingungen durchführbar. Corona Entladungen werden unter Normaldruckbedingungen erzeugt, wobei als ionisiertes Gas am häufigsten Luft verwendet wird. Prinzipiell sind jedoch auch andere Gase und Mischungen möglich wie z.B. in COATING Vol. 2001, No. 12, 426, (2001) beschrieben. Der Vorteil von Luft als Ionisierungsgas bei Corona Entladungen liegt darin, dass in einer nach außen offenen Apparatur gearbeitet und zum Beispiel eine Folie zwischen den Entladungselektroden kontinuierlich durchgezogen werden kann. Solche Prozessanordnungen sind bekannt und z. B. in J. Adhesion Sci. Technol. Vol 7, No. 10, 1105, (1993) beschrieben. Dreidimensionale Werkstücke können mit einem Plasmafreistrahle behandelt werden, indem die Konturen unter Zuhilfenahme von Robotern abgefahren werden.

Das Verfahren kann in einem weiten Druckbereich ausgeführt werden, wobei sich die Entladungscharakteristik mit zunehmendem Druck vom reinen Niedertemperatur-Plasma in Richtung Corona Entladung verschiebt und schließlich bei atmosphärischem Druck von ca. 1000-1100 mbar in eine reine Corona Entladung übergeht.

Bevorzugt wird das Verfahren bei einem Prozessdruck von 10<sup>-6</sup> mbar bis zu atmosphärischem Druck durchgeführt (1013 mbar), besonders bevorzugt bei atmosphärischem Druck als Corona-Verfahren.

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass als Plasmagas ein Inertgas oder ein Gemisch eines Inertgases mit einem Reaktivgas verwendet wird.

Wird eine Corona-Entladung eingesetzt, so wird als Gas bevorzugt Luft,  $\text{CO}_2$  und/oder Stickstoff verwendet.

Besonders bevorzugt werden  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , He, Ar, Kr, Xe,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  einzeln oder als Gemisch als Plasmagase verwendet.

Ebenso kann energiereiche Strahlung beispielsweise in Form von Licht, UV-Licht, Elektronen- und Ionenstrahlen zur Aktivierung der Oberfläche eingesetzt werden.

Als aktivierbare Initiatoren kommen alle Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen in Frage, die bei Erwärmung und/oder Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen ein oder mehrere Radikale (auch in Form von Zwischenstufen) erzeugen. Dazu gehören neben den meist thermisch aktivierten Verbindungen oder Kombinationen wie beispielsweise Peroxide und Hydroperoxide (auch in Kombination mit Beschleunigern wie z.B. Aminen und/oder Cobaltsalzen), Aminoether (NOR-Verbindungen) auch photochemisch aktivierbare Verbindungen (z.B. Benzoin) oder Kombinationen von Chromophoren mit Co-Initiatoren (z.B. Benzophenon und tert. Amine) oder Mischungen davon. Ebenso sind Sensibilisatoren mit Co-Initiatoren (z.B. Thioxanthone mit tert. Aminen) oder Chromophoren (z.B. Thioxanthone mit Aminoketonen) einsetzbar. Redoxsysteme wie beispielsweise die Kombination von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Eisen(II)salzen können ebenfalls verwendet werden. Ebenso können Elektronentransfer Paare wie beispielsweise Farbstoffe und Borate und/oder Amine zum Einsatz kommen. Als Initiator kann eine Verbindung oder Kombination von Verbindungen aus den Klassen der Peroxide, Peroxodicarbonate, Persulfate, Benzpinakole, Dibenzyle, Disulfide, Azoverbindungen, Redoxsysteme, Benzoin, Benzilketale, Acetophenone, Hydroxyalkylphenone, Aminoalkylphenone, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Acyloxyiminoketone, halogenierte Acetophenone, Phenylglyoxalate, Benzophenone, Oxime und Oximester, Thioxanthone, Camphorquinone, Ferrocene, Titanocene, Sulfoniumsalze, Iodoniumsalze,

Diazoniumsalze, Oniumsalze, Boralkyle, Borate, Triazine, Bisimidazole, Polysilane und Farbstoffe, sowie entsprechender Coinitiatoren und/oder Sensibilisatoren benutzt werden.

Bevorzugte Verbindungen sind: Dibenzoylperoxid, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cumylhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat, Methylethylketonperoxid, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Ammoniumperoxomonosulfat, Ammoniumperoxydisulfat, Dikaliumpersulfat, Dinatriumpersulfat, N,N-Azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentannitril), 2,2'-azobis(2-methylpropannitril), 2,2'-azobis(2-methylbutannitril), 1,1'-azobis(cyanocyclohexan), tert-Amylperoxobenzoat, 2,2'-Bis(tert-butylperoxy)butan, 1,1'-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyn, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, tert-Butylhydroperoxid, tert-Butylperacetat, tert-Butylperoxid, tert-Butylperoxybenzoat, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, Cyclohexanonperoxid, Lauroylperoxid, 2,4-Pentandionperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexan, Di-(2-tert.-butyl-peroxyisopropyl)-benzol, Cobaltoctanoat, Dicyclopentadienylchrome, Peressigsäure, Benpinakol und Dibenzylderivate wie Dimethyl-2,3-Diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan, Poly-1,4-di-isopropylbenzol, N,N Dimethyl Cyclohexyl Ammonium Dibutyl Dithiocarbamat, N-tert-butyl-2 benzothioazolesufenamid, Benzothiazyldisulfid und Tetrabenzyl-thiuramdisulfid.

Typische Beispiele für photoaktivierbare Systeme sind nachstehend erwähnt, die sowohl einzeln als auch in Gemischen verwendet werden können. Zum Beispiel Benzophenone, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise  $\alpha$ -Hydroxycycloalkylphenylketone oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenone,  $\alpha$ -Hydroxy- oder  $\alpha$ -Aminoacetophenone, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalate und Derivate davon, dimere Phenylglyoxalate, Monoacylphosphinoxide, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Ferroceniumverbindungen oder Titanocene,

wie beispielsweise ( $\eta^5$ -2,4-cyclopentadien-1-yl)[1,2,3,4,5,6- $\eta$ -(1-methyl ethyl)benzene]-iron(+)-hexafluorophosphat(-1) oder Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolophenyl)-titan. Sulfonium- und Iodoniumsalze wie z.B. Bis[4-(diphenylsulphonio)phenyl]sulphid bishexafluorophosphat, (4-isobutylphenyl)-p-tolyl-iodonium hexafluorophosphat.

Als Coinitiatoren kommen zum Beispiel Sensibilisatoren in Frage, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern und dadurch eine Beschleunigung der Photopolymerisation bewirken. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acyldummarinderivate, Triazine, Coumarine, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe. Als Coinitiatoren sind auch tert. Amine, Thiole, Borate, Phenylglycine, Phosphine und andere Elektronendonatoren einsetzbar.

Bevorzugt kommen Initiatoren zum Einsatz, die ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, da sie auf diese Weise während des Polymerisationsprozesses in die Polymerkette und damit in die Schicht eingebaut werden. Als ethylenisch ungesättigte Gruppen kommen neben Vinyl- und Vinylidengruppen insbesondere Acrylat-, Methacrylat-, Allyl- und Vinylethergruppen in Frage.

Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer, polymer) sein. Durch geschickte Auswahl lassen sich die Eigenschaften der reaktiven Schichten in weiten Bereichen steuern.

Als reaktive Gruppen kommen beispielsweise aliphatische oder aromatische Alkohol-, Thiol-, Disulfid-, Aldehyd-, Keton-, Ester-, Amin-, Amid-, Imid-, Epoxid-, Säure-, Säureanhydrid-, Carbonsäure-, Halogenid-, Säurehalogenid-, Nitro-, Isocyanat-, und/oder Cyano-Funktionen in Frage. Ebenso sind entsprechend blockierte reaktive Gruppen (z.B. verkappte oder geschützte Isocyanate) einsetzbar, die vor der Reaktion entschützt werden.

Zu den Wechselwirkungen sind ionische und/oder dipolare Wechselwirkungen, sowie Wasserstoffbrücken- und Koordinationsbindungen zu zählen.

Als Reaktionen kommen alle Reaktionen, die zwischen den genannten reaktiven Gruppen bekannt sind in Frage, insbesondere aber solche, die zur Ausbildung von stabilen Bindungen führen. Dazu zählen beispielsweise Additions-, Substitutions-, Kondensations-, Ringöffnungs-, Umlagerungs-, Veresterungs-, Umesterungs-, oxidative Kupplungs- und/oder Vernetzungs-, und/oder Polymerisationsreaktionen sowie Kombinationen von parallel oder aufeinander folgende Reaktionen. Die Reaktionen können durch den Einsatz entsprechender Katalysatoren und/oder durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Bei den Polymerisationsreaktionen sind sowohl radikalische, ionische, ringöffnende, ringbildende, addierende und kondensierende Reaktionen einsetzbar.

Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon(meth)acrylate und fluorierte Acrylate bzw Methacrylate. Auch Salze oder Hydrochloridaddukte (z.B. Natriumsalz von 3-Sulfopropylacrylat, 2-Aminoethylmethacrylathydrochlorid) von ungesättigten Verbindungen lassen sich einsetzen. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halo-genstyrole, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid. Ebenso sind ungesättigte Verbindungen einsetzbar, die zusätzliche Gruppen tragen, die sauer, neutral oder basisch reagieren (z.B. Allylamin, 2-Aminoethylmethacrylat, 4-Vinylpyridin, Acrylsäure, 2-Propene-1-Sulfonsäure). Weiterhin sind beispielsweise folgende Verbindungen und ihre Homologen einsetzbar: N-Acryloylmorpholin, N-Methacryloylmorpholin, 2-N-Morpholinoethylacrylat, Morpholinoethylmethacrylat, Allylamin, Diallylamin,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, Divinylglycol, Glycidylacrylat, Nitrostyrol, Propargylacrylat, Propargylmethacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, 3-Sulfopropylacrylat, Tris(2-acryloxyethyl)isocyanurat, n-Vinylcaprolactam, Vinylbenzoesäure, Vinylharnstoff und /oder Vinylphenylacetat.

Auch metallorganische Verbindungen mit ungesättigten Gruppen können eingesetzt werden, beispielsweise Magnesiumacrylat, Bleiacrylat, Zinnmethacrylat, Zinkdimethacrylat, Vinylferrocen.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat-triacrylat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere, polymere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Iso-pren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-( $\beta$ -hydroxy-ethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipenta-

erythritdimethacrylat, Dipentaery-thrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaery-thrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldi-acrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldi-itaconat, Sorbit-triacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetra-methacrylat, Sor-bitpentaacrylat, Sorbit-hexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -tri-acrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diamino-cyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- $\beta$ -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di( $\beta$ -aminoethoxy)- oder Di( $\beta$ -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätz-lichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan,  $\beta$ -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[( $\beta$ -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acryl-nitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolak-basis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Besonders bevorzugt wird als einfach oder mehrfach ungesättigte olefinische Verbindung eine Acrylat-, Methacrylat- oder Vinyletherverbindung verwendet. Ganz besonders bevorzugt sind mehrfach ungesättigte Acrylatverbindungen, wie sie vorstehend bereits aufgeführt wurden.

Grundsätzlich gilt, dass es vorteilhaft ist, die Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen so rasch wie möglich aufzubringen. Für viele Zwecke kann es aber auch akzeptabel sein, den Schritt b) mit einer zeitlichen Verzögerung durchzuführen. Bevorzugt jedoch wird der Verfahrensschritt b) unmittelbar oder innerhalb von 24 Stunden nach dem Verfahrensschritt a) durchgeführt wird.

Die Aufbringung der Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Das Aufbringen kann durch Tauchen, Aufsprühen, Aufstreichen, Aufpinseln, Aufrakeln, Aufrollen, Aufwalzen, Aufdrucken, Aufschleudern und Aufgießen geschehen.

In den aufzutragenden Flüssigkeiten sind die Initiatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 20%, vorzugsweise von 0,1 bis 5% enthalten. Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen können in diesen Flüssigkeiten in Konzentrationen von 0,1 bis 30%, vorzugsweise von 0,1 bis 10% enthalten sein.

Die Flüssigkeiten, können zusätzlich noch andere Stoffe wie z.B. Entschäumer, Emulgatoren, Tenside, Antifoulingmittel, Netzmittel und andere in der Lack- und Farbenindustrie gebräuchliche Zusatzstoffe enthalten.

Die Dicke der aufgetragenen Schicht im trockenen Zustand wird ebenfalls den Erfordernissen der späteren Verwendung angepasst und reicht von einer monomolekularen Schicht bis zu 2 mm, vorzugsweise von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ .

Grundsätzlich ist es vorteilhaft, die Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen so rasch wie möglich zu erwärmen, zu trocknen oder zu bestrahlen, denn durch diesen Schritt wird die Schicht fixiert und stabilisiert. Für viele Zwecke kann es aber auch akzeptabel sein, den Schritt c) mit einer zeitlichen Verzögerung durchzuführen. Bevorzugt jedoch wird der Verfahrensschritt c) unmittelbar oder innerhalb von 24 Stunden nach dem Verfahrensschritt b) durchgeführt.

Zur Erwärmung/Trocknung von Beschichtungen sind vielfältige Möglichkeiten bekannt und sie können alle im beanspruchten Verfahren verwendet werden. So ist beispielsweise der Einsatz von warmen Gasen, IR-Strahlern, Öfen beheizten Walzen und mit Mikrowellen möglich. Die Temperaturen, die dazu verwendet werden richten sich nach der Temperaturstabilität der eingesetzten Materialien und bewegen sich in der Regel zwischen 0 und 300°C, bevorzugt werden sie zwischen 0 und 200°C liegen.

Beim Vorliegen von besonders temperaturempfindlichen Materialien kann eine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen vorteilhaft sein. Dabei ist darauf zu achten, dass ein Initiator verwendet wird, der auch in solchen Wellenlängenbereichen absorbiert, in denen der UV-Absorber keine oder nur eine geringe Absorption aufweist. Eine Bestrahlung der Beschichtung kann mit allen Quellen durchgeführt werden, die elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen emittieren, welche von den verwendeten Photoinitiatoren absorbiert werden können. Dies sind in der Regel Quellen, die elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 200 nm bis 2000 nm emittieren. Neben gebräuchlichen Strahlern und Lampen sind auch Laser und LEDs (Light Emitting Diode) einsetzbar. Die Belichtung kann flächig oder partiell erfolgen. Partielle

Belichtung ist dann von Vorteil, wenn nur bestimmte Bereiche zur Haftung gebracht werden sollen. Die Bestrahlung kann auch mit Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Die Bestrahlung kann flächig und/oder partiell, beispielsweise mittels Belichtung durch eine Maske oder mittels Laserstrahlen, erfolgen. Damit ist es möglich nur in bestimmten Bereichen eine Fixierung und Stabilisierung der Beschichtung zu erzielen. In unbelichteten Bereichen könnte die Schicht wieder abgewaschen und so eine Strukturierung erreicht werden.

Die Erwärmung/Trocknung und/oder Bestrahlung kann unter Luft oder unter Inertgas durchgeführt werden. Als Inertgas kommt Stickstoffgas in Frage, aber auch andere Inertgase wie  $\text{CO}_2$  oder Argon, Helium etc. oder Mischungen davon können verwendet werden. Entsprechende Anlagen und Geräte sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich.

Die Beschichtung des vorbehandelten Substrates kann mit allen bekannten Beschichtungsmethoden, beispielsweise durch elektrophoretische Abscheidung, Aufdampfen, Tauchen, Aufsprühen, Aufstreichen, Aufpinseln, Aufrakeln, Aufrollen, Aufwalzen, Aufdrucken, Aufschleudern und Aufgießen geschehen. Das Aufbringen der Beschichtung auf die vorbehandelten Substrate kann sofort nach dem Schritt c erfolgen, aber auch sehr viel längere Abstände von Tagen, Monaten oder Jahren sind möglich.

Bei den aufzutragenden Beschichtungen kann es sich um organische und/oder anorganische Materialien handeln. Bei den organischen Schichten kann es sich beispielsweise um Resistmaterialien, Schutzschichten, Lacke, Farben, Releaseschichten, Druckfarben und/oder Klebstoffe handeln, die flüssig (auch in Form von Schmelzen) aufgebracht werden und durch entsprechende Trocknungs- und/oder Härtingsbedingungen in eine feste Form überführt werden. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die bei der Trocknung und/oder Härtung ablaufenden Reaktionen auch die an der Oberfläche vorhandenen reaktiven Gruppen einbeziehen. Verankert man beispielsweise Epoxidgruppen (z.B. durch Einsatz von Glycidylmethacrylat) an der Substratoberfläche, dann lassen sich Beschichtungen anreagieren, die eine Säure- oder Basenkatalysierte Ringöffnungsreaktion erlauben. Hier sind insbesondere kationisch polymerisierbare Formulierungen aus

Epoxiden und/oder Vinylethern zu nennen, die durch photochemisch und/oder thermisch aktivierbare Säuregeneratoren gestartet werden. In diesen Fällen ist auch dann eine verbesserte Haftung der Beschichtung auf den Oberflächen zu erreichen, wenn diese zuvor mit OH-Gruppen versehen wurden, was durch den Einsatz von OH-funktionalisierten Initiatoren und/oder ungesättigten Verbindungen in Schritt b) erreicht werden kann. Verankerte Epoxidgruppen können aber auch mit Aminen und/oder Alkoholen und/oder Phenolen unter Bildung stabiler Bindungen umgesetzt werden.

An der Substratoberfläche verankerte Gruppen insbesondere solche mit einem reaktiven Wasserstoff (z.B. wie OH, NH, SH etc) lassen sich mit einer Reihe von anderen reaktiven Gruppen umsetzen, wie sie in vielen Klebstoffen, Lacken und Beschichtungen eingesetzt werden. Dazu gehören neben Epoxidgruppen, Säuren, Säurechloride, Carbonsäuren, Säureanhydride, Isocyanate, Organosiloxane mit SiOR- und/oder SiOX-Gruppen (X=Halogen). OH-Gruppen können aber bei physikalisch trocknenden Systemen wie beispielsweise Polyvinylacetat-, Polyester-, Polyacrylsäureesterklebstoffen eine erhöhte Haftung erzeugen.

Oxidativ vernetzende Beschichtungssysteme können zur Haftung gebracht werden, indem als ethylenisch ungesättigte Verbindungen solche mit weiteren Doppel- oder Dreifachbindungen, beispielsweise Propargylacrylat, Propargylmethacrylat, Dicyclopentenylloxyethylacrylat oder Dicyclopentenylmethacrylat eingesetzt werden.

Thiol-En-Reaktionen lassen sich ebenfalls nutzen, in dem man beispielsweise Thiolgruppen (z.B. mit Hilfe von Ethylthioethylmethacrylat, Thiol-diethylenglycoldiacrylat, 2-(Methylthio)ethylmethacrylat und Methyl-2-methylthioacrylat) an der Oberfläche verankert und mit ungesättigten Bindungen in der Beschichtung reagieren lässt. Der umgekehrte Weg über verankerte, aber nicht umgesetzte ungesättigte Bindungen mit Thiolen in der Beschichtung ist ebenfalls möglich. Verankerte Thiogruppen lassen sich auch zur Verbesserung der Haftung von Metallen, insbesondere Gold nutzen.

Es können auch feste und/oder bahnförmige Materialien aneinandergesetzt werden und eine Wechselwirkung und/oder Reaktion der an den Grenzflächen vorhandenen reaktiven

Gruppen stattfinden. So können beispielsweise Platten, Folien und/oder Gewebe aufeinander laminiert werden, indem die reaktiven Gruppen (z.B.  $\text{-COOH}$  auf der vorbehandelten und  $\text{OH-}$  auf der anderen Seite) beispielsweise durch Veresterung einen haftfesten Verbund erzeugen. Aber auch Pulverlacke können appliziert und verankert werden.

Bei den anorganischen Schichten kann es sich beispielsweise um keramische oder metallische Materialien handeln, die entweder aufgedampft, aufgesputtert oder als Film/Folie auflaminiert werden und mit den reaktiven Gruppen auf dem vorbehandelten Substrat reagieren und/oder wechselwirken. Beispielsweise können durch Verwendung von acrylierten Aminoverbindungen und/oder Morpholinen in Schritt b) Aminofunktionen erzeugt werden, die mit aufgedampftem Kupfer Komplexe bilden und zu einer erhöhten Haftung des Kupfers führen. Entsprechend können  $\text{OH-}$ funktionelle Feststoffe (z.B.  $\text{SiO}_x$  Schichten) mit Halogengruppen, die über entsprechende halogenierte ethylenisch ungesättigten Verbindungen (z.B. 2-Bromethylacrylat) auf der Substratoberfläche verankert wurden, umgesetzt werden.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind nochmals einige Beispiele für Wechselwirkungen und Reaktionen aufgeführt, die zu einer Bindung der aufgetragenen Beschichtung an die Haftvermittlerschicht führen.

**Tabelle 1** Beispiele für Wechselwirkungen und Reaktionen, die zu einer Bindung der aufgetragenen Beschichtung an die Haftvermittlerschicht führen (nicht vollständig)

Funktionalität 1	Funktionalität 2	Wechselwirkung
Dipole (-OH, C=O)	Dipole(-OH, C=O)	Dipolare WW
-OH, >NH, -SH,	>C=O, NR <sub>3</sub> ,	Wasserstoffbrücken
Ionische Gruppen (COO <sup>-</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , -O-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Ionische Gruppen (COO <sup>-</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , -O-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Ionische Wechselwirkungen
-NH <sub>2</sub> , COOH, -SH, Amide, Phosphorsäureester, Morpholine, Chelate, arom. Aminoverb., Imidazole,	Metalle, Cu, Fe, Au,	Koordinative Bindungen

Funktionalität 1	Funktionalität 2	Reaktion
Carbonsäure, Säurehalogenid, Alkohole, Amine, Ester, Säureanhydride, Aldehyde	Carbonsäure, Säurehalogenid, Alkohole; Amine, Ester, Säureanhydride, Aldehyde	(Poly)Kondensation
Isocyanate, Amine, Epoxide, Alkohole	Isocyanate, Amine, Epoxide, Alkohole	(Poly)Addition
Epoxide, Vinylether, Oxirane	Epoxide, Vinylether, Oxirane	Kationische Polymerisation
Ethylenisch ungesättigte Bindungen (Acrylat, Vinylether)	Ethylenisch ungesättigte Bindungen (Acrylat, Vinylether)	Radikalische Polymerisation
Lactone, Lactame,	Lactone, Lactame,	Ringöffnende Polymerisation
Thiole	Ethylenisch ungesättigte	Thiol-En Reaktion
Ethylenisch ungesättigte Bindungen	Ethylenisch ungesättigte Bindungen	Oxidative Kupplung

Die Funktionalitäten 1 und 2 können sich jeweils in der Haftvermittlerschicht und/oder der Beschichtung befinden.

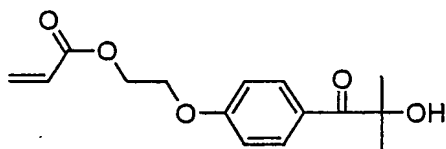
Weiterhin werden Beschichtungen, hergestellt nach einem der vorgehend beschriebenen Verfahren, beansprucht.

Ebenso werden Produkte, die mit einer Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche versehen sind, beansprucht.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

**Beispiel 1:**

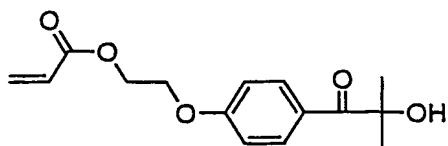
Eine weiße Polyvinylchloridplatte (2 mm) wird mittels einer Keramikelektrode (Handcoronastation Typ CEE 42-0-1 MD, Breite 330 mm, Firma SOFTAL) im Abstand von ca. 1-2 mm und bei einer Leistung von 400 W und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 10 cm/s an Luft viermalig coronabehandelt. Auf die behandelte Seite der Folie wird eine ethanolische Lösung, die 0,3 % des Initiators mit folgender Strukturformel



und 0,7% 2-Hydroxyethyl Methacrylat (Fluka) enthält, aufgebracht, indem sie mittels eines 4 µm Rakels (Erichsen) aufgezogen wird. Die Proben werden kurz gelagert, bis der Alkohol verdunstet und die Proben trocken sind. Danach werden sie mittels eines UV-Prozessors (Fusion Systems) mit einer mikrowellenangeregten Hg-Lampe und einer Leistung von 120 W/cm bei einer Bandgeschwindigkeit von 30 m/min bestrahlt. Anschließend wird ein wässriger Kleber auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Stärke (Ponal express, Henkel) mit einer Schichtdicke von ca. 0,5 mm aufgetragen und ein Stück Seide (2x8cm) leicht in die Klebmasse eingerollt. Anschließend werden diese Proben über Nacht getrocknet. Die Haftfestigkeit wird überprüft, indem die Seide abgerissen wird. Auf der unbehandelten PVC-Platte haftet der Kleber nicht. Auf der behandelten PVC-Platte kommt es zum Kohäsivbruch des Klebers und eine geschlossene Schicht des Klebstoffmaterials verbleibt auf der PVC-Platte.

**Beispiel 2:**

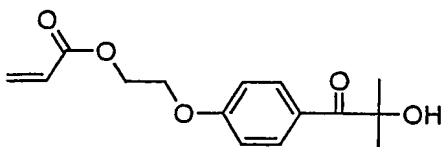
Eine 50 µm dicke biaxialorientierte Polypropylenfolie wird mittels einer Keramikelektrode (Handcoronastation Typ CEE 42-0-1 MD, Breite 330 mm, Firma SOFTAL) im Abstand von ca. 1-2 mm und bei einer Leistung von 400 W und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 10 cm/s an Luft viermalig coronabehandelt. Auf die behandelte Seite der Folie wird eine ethanolische Lösung, die 1 % des Initiators mit folgender Strukturformel



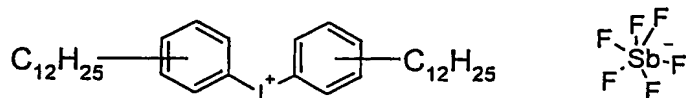
enthält, aufgebracht, indem sie mittels eines 4  $\mu\text{m}$  Rakels (Erichsen) aufgezogen wird. Die Proben werden kurz gelagert, bis der Alkohol verdunstet und die Proben trocken sind. Danach werden sie mittels eines UV-Prozessors (Fusion Systems) mit einer mikrowellenangeregten Hg-Lampe und einer Leistung von 120 W/cm bei einer Bandgeschwindigkeit von 15 m/min bestrahlt. Anschließend wird ein wässriger Kleber auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Stärke (Ponal express, Henkel) mit einer Schichtdicke von ca. 60  $\mu\text{m}$  aufgetragen und ein 15 mm breiter Seidestreifen mit einer Andruckrolle gleichmäßig in die Klebmasse eingedrückt. Anschließend werden diese Proben über Nacht getrocknet. Die Haftfestigkeit wird im Zugversuch gemessen. Auf unbehandelter Folie ist keine Haftung zu erzielen, auf behandelter Folie wird eine Haftfestigkeit von 8,9 N pro 15 mm gemessen.

### Beispiel 3:

Eine 40  $\mu\text{m}$  dicke HDPE Folienbahn wird mittels einer Coronastation (Vetaphone Corona Plus) bei einer Leistung von 200 W behandelt und mittels eines 3-Walzenauftragwerkes eine 1%ige wässrige Lösung des Initiators mit folgender Strukturformel



beschichtet. Die Geschwindigkeit der Bahn beträgt dabei 30 m/min. Die Trocknung erfolgt durch 60°C warme Luft, die über eine Strecke von 1 m auf die durchlaufende Folie geblasen wird. Anschließend wird mit einer UV-Lampe (IST Metz M200 U1, 60W/cm) belichtet. Auf die derart vorbehandelte Folie wird bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min mittels eines 3-Walzenauftragwerkes eine Formulierung bestehend aus 98 Teilen epoxyfunktionalisiertes Polydimethylsiloxan Copolymer (UV 9300, GE Bayer Silicones) und 2 Teilen Iodoniumsalz Initiator mit folgender Strukturformel

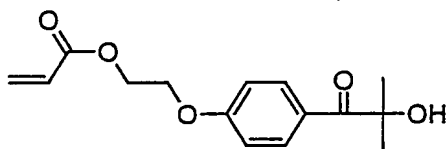


45% in Glycidylether (UV9380 C, GE Bayer Silicones) mit ca. 1 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und mit einer UV-Lampe (IST Metz M200 U1, 60W/cm) belichtet.

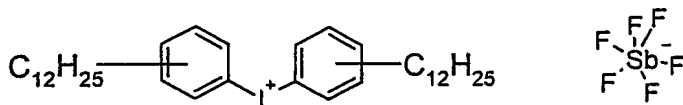
Die Haftung der aufgetragenen Schicht wird durch Rubbeln bestimmt. Bei unbehandelten Folien wird die Silikonschicht leicht abgerubbelt, bei den Folien, die mit Initiator beschichtet sind lässt sich die Silikonschicht gar nicht entfernen. Die Haftung ändert sich auch nach Lagerung bei Raumtemperatur über 2 Wochen nicht.

#### Beispiel 4:

Eine 36 µm dicke PETP Folienbahn wird mittels einer Coronastation (Vetaphone Corona Plus) bei einer Leistung von 200 W behandelt und mittels eines 3-Walzenauftragwerkes eine 1%ige wässrige Lösung des Initiators mit folgender Strukturformel



beschichtet. Die Geschwindigkeit der Bahn beträgt dabei 30 m/min. Die Trocknung erfolgt durch 60°C warme Luft, die über eine Strecke von 1 m auf die durchlaufende Folie geblasen wird. Anschließend wird mit einer UV-Lampe (IST Metz M200 U1, 60W/cm) belichtet. Auf die derart vorbehandelte Folie wird bei einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min mittels eines 3-Walzenauftragwerkes eine Formulierung bestehend aus 98 Teilen epoxyfunktionalisiertes Polydimethylsiloxan Copolymer (UV 9300, GE Bayer Silicones) und 2 Teilen Iodoniumsalz Initiator mit folgender Strukturformel



45% in Glycidylether (UV9380 C, GE Bayer Silicones) mit ca. 1g/m<sup>2</sup> aufgebracht und mit einer UV-Lampe (IST Metz M200 U1, 60W/cm) belichtet.

Die Haftung der aufgetragenen Schicht wird durch Rubbeln bestimmt. Bei unbehandelten Folien wird die Silikonschicht leicht abgerubbelt, bei den Folien, die mit Initiator beschichtet sind lässt sich die Silikonschicht gar nicht entfernen. Die Haftung ändert sich auch nach Lagerung bei Raumtemperatur über 2 Wochen nicht.

inprotec AG

19.12.02

u.Z.: Pat 2103/6-02

FL/sw

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung von Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung und/oder eine energiereiche Strahlung einwirken lässt,
  - b) 1.) mindestens einen aktivierbaren Initiator oder 2.) mindestens einen aktivierbaren Initiator und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt, wobei dem aktivierbaren Initiator und/oder der ethylenisch ungesättigten Verbindung mindestens eine Gruppe einverleibt ist, die mit einer nachfolgend aufgetragenen Beschichtung haftvermittelnd wechselwirkt oder mit darin enthaltenen Gruppen reagiert,
  - c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt und eine Haftvermittlerschicht ausbildet,
  - d) das so vorbehandelte Substrat mit der weiteren Beschichtung versieht, die reaktive Gruppen enthält, die mit denjenigen der Haftvermittlerschicht reagieren und/oder die mit der Haftvermittlerschicht in Wechselwirkung treten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische oder organische Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, eines Gewebes, eines Filzes, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Substrat ein synthetisches oder natürliches Polymer, ein Metalloxid, ein Glas, ein Halbleiter, Quarz oder ein Metall ist oder enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Substrat ein Homo-, Block-, Graft- und/oder Copolymer und/oder eine Mischung davon ist oder enthält.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Substrat ein Polycarbonat, Polyester, halogenhaltiges Polymer, Polyacrylat, Polyolefin, Polyamid, Polyurethan, Polystyrol, Polyaramid, und/oder Polyether, ist oder enthält.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator eine Verbindung oder Kombination von Verbindungen aus den Klassen der Peroxide, Peroxodicarbonate, Persulfate, Benzpinakole, Dibenzyle, Disulfide, Azoverbindungen, Redoxsysteme, Benzoine, Benzilketale, Acetophenone, Hydroxyalkylphenone, Aminoalkylphenone, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Acyloxyiminoketone, Peroxyverbindungen, halogenierte Acetophenone, Phenylglyoxylate, Benzophenone, Oxime und Oximester, Thioxanthone, Ferrocene, Titanocene, Sulfoniumsalze, Iodoniumsalze, Diazoniumsalze, Oniumsalze, Borate, Triazine, Bisimidazole, Polysilane und Farbstoffe, sowie entsprechender Coinitiatoren und/oder Sensibilisatoren ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, insbesondere Vinyl-, Vinyliden-, Acrylat-, Methacrylat-, Allyl- oder Vinylethergruppe aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte Verbindung in Form eines Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte Verbindung ein mono-, di-, tri-, tetra- oder multifunktionelles Acrylat, Methacrylat oder Vinylether ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas Luft, Wasser, Reaktivgas, Inertgas oder Gemische davon verwendet werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt b) durch Tauchen, Aufsprühen, Aufstreichen, Aufpinseln, Aufrakeln, Aufrollen, Aufwalzen, Aufschleudern, Aufdrucken oder Aufgießen erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzte Flüssigkeit die Initiatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 20%, vorzugsweise von 0,1 bis 5%, enthalten.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzte Flüssigkeit die ungesättigten Verbindungen in Konzentrationen von 0,1 bis 30%, vorzugsweise von 0,1 bis 10%, enthalten.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzten Flüssigkeiten, zusätzlich noch andere Stoffe wie z.B. Entschäumer, Emulgatoren, Tenside, Antifoulingmittel, Netzmittel und andere in der Lackindustrie gebräuchliche Zusatzstoffe enthalten können.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgetragene Schicht im trockenen Zustand eine Dicke von einer monomolekularen Schicht bis zu 2 mm, vorzugsweise von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , aufweist.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bestrahlung im Verfahrensschritt c) mit Quellen, die elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen im Bereich von 200 nm bis 20000 nm emittieren, oder durch Elektronenstrahlen erfolgt, wobei gegebenenfalls ein Trocknungsschritt vorgeschaltet wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bestrahlung im Verfahrensschritt c) flächig oder partiell erfolgt.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bestrahlung im Verfahrensschritt c) partiell erfolgt und anschließend unbelichtetes Material entfernt wird.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt d) durch Tauchen, Aufsprühen, Aufstreichen, Aufpinseln, Aufrakeln, Aufrollen, Aufwalzen, Aufschleudern, Aufdrucken, Aufgießen, Auflaminieren, Aufdampfen, Aufputzen oder Aneinanderfügen erfolgt.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt d) aufgetragenen Beschichtungen organische und/oder anorganische Materialien sind.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt d) aufgetragenen Beschichtungen feste oder flüssige Materialien sind.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt d) aufgetragenen Beschichtungen Resistmaterialien, Lacke, Farben, Releaseschichten, Schutzschichten, Druckfarben, Klebstoffe und/oder Filme, Gewebe, Fasern, metallische Schichten sind.

23. Substrate mit reaktiven Schichten, erhältlich mit einem Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.

\*\*\*

inprotec AG

19.12.02

u.Z.: Pat 2103/6-02

FL/sw

### **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung von Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat sowie nach dem Verfahren beschichtete Substrate. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung und/oder eine energiereiche Strahlung einwirken lässt,
- b) 1.) mindestens einen aktivierbaren Initiator oder 2.) mindestens einen aktivierbaren Initiator und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt, wobei dem aktivierbaren Initiator und/oder der ethylenisch ungesättigten Verbindung mindestens eine Gruppe einverleibt ist, die mit einer nachfolgend aufgetragenen Beschichtung haftvermittelnd wechselwirkt oder mit darin enthaltenen Gruppen reagiert,
- c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt und eine Haftvermittlerschicht ausbildet,
- d) das so vorbehandelte Substrat mit der weiteren Beschichtung versieht, die reaktive Gruppen enthält, die mit denjenigen der Haftvermittlerschicht reagieren und/oder die mit der Haftvermittlerschicht in Wechselwirkung treten.

\*\*\*